

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:)	
	:	Examiner: Not Yet Assigned
HIDETOSHI TSUZUKI ET AL.)	•
	:	Group Art Unit: Not Yet Assigned
Application No.: 10/606,956)	-
	:	
Filed: June 27, 2003)	
	:	
For: PLATING APPARATUS)	
AND METHOD	:	August 11, 2003

Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Sir:

In support of Applicants' claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed is a certified copy of the following foreign application

No. 2002-195172, filed July 3, 2002.

Applicants' undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,

Attorney for Applicants

Registration No. 1744 /

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO 30 Rockefeller Plaza
New York, New York 10112-3801
Facsimile: (212) 218-2200

NY_MAIN 368398v1



Commissioner for Patents Washington, D.C. 20231

Date 8 / 11 / 2003

Atty. Docket 03560. 00316 Application No. 10/606, 956

	Sir:
	Kindly acknowledge receipt of the accompanying:
	Response to Official Action.
Ö	Check for \$(claims fee)
FCHS-B-00	Petition under 37 CFR 1.136 and Check for \$
8.	☐ Notice of Appeal and Check for \$
	Information Disclosure Statement, PTO-1449 and documents Subject of December of priority applications
	☐ Issue fee transmittal and Check for \$
	Other (specify)
	by placing your receiving date stamp hereon and mailing or returning to deliverer.
	37 CFR 1.8 □
	Atty. Ds h Due Date 7 0 0 37 CFR 1.10
	Mo. Day Yr. By Hand

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

10/606/956

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2002年 7月 3日

出願番号 Application Number:

特願2002-195172

[ST. 10/C]:

[JP2002-195172]

出 願 人
Applicant(s):

キヤノン株式会社

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2003年 7月22日





【書類名】 特許願

【整理番号】 4757008

【提出日】 平成14年 7月 3日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C25D 3/00

【発明の名称】 鍍金装置、及び鍍金方法

【請求項の数】 18

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会

社内

【氏名】 都築 英寿

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会

社内

【氏名】 遠山 上

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会

社内

【氏名】 園田 雄一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会

社内

【氏名】 宮本 祐介

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会

社内

【氏名】 岩田 益光

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会

社内

【氏名】

林 享

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会

社内

【氏名】

▼高▲井 康好

【特許出願人】

【識別番号】

000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】

100082337

【弁理士】

【氏名又は名称】 近島 一夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100083138

【弁理士】

【氏名又は名称】 相田 伸二

【選任した代理人】

【識別番号】 100089510

【弁理士】

【氏名又は名称】 田北 嵩晴

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033558

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

ページ: 3/E

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 0103599

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 鍍金装置、及び鍍金方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも金属イオンが含有された鍍金浴を保持する鍍金槽と、長尺状の導電性基板を搬送して該鍍金浴に浸漬させる搬送装置と、前記導電性基板の一面側に対向するように前記鍍金浴中に配置された対向電極と、前記導電性基板と前記対向電極との間に電圧を印加して前記導電性基板の一面側に鍍金を施す電圧印加手段と、を備えた鍍金装置において、

前記導電性基板の他面側における短手方向端縁に少なくとも一部が近接するように前記鍍金槽に固定配置されると共に、少なくとも該短手方向端縁に近接する部分が導電性を有する膜析出抑制手段、を有し、

該膜析出抑制手段における前記導電性を有する部分と前記導電性基板とがほぼ 同電位に保持されることに基づき、前記導電性基板の他面側への膜析出が抑制さ れる、

ことを特徴とする鍍金装置。

【請求項2】 前記搬送装置は、前記膜析出抑制手段における前記導電性を 有する部分と接触するように前記導電性基板を搬送することにより、該導電性基 板と該導電性を有する部分とをほぼ同電位に保持する、

ことを特徴とする請求項1に記載の鍍金装置。

【請求項3】 前記膜析出抑制手段が磁石を有し、

前記導電性基板は、前記磁石に引き寄せられて前記膜析出抑制手段に接触された状態で、前記搬送装置によって搬送される、

ことを特徴とする請求項1又は2に記載の鍍金装置。

【請求項4】 前記膜析出抑制手段が、前記導電性を有する部分を支持する ための脚部、を有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の鍍金 装置。

【請求項5】 前記膜析出抑制手段は、前記導電性基板の他面側における短手方向端縁に近接するように配置される第1部材を有し、

前記第1部材は、前記導電性基板の長手方向に沿うように、かつ、互いに離間

した状態に複数固定配置された、

ことを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の鍍金装置。

【請求項6】 前記膜析出抑制手段は、前記第1部材を支持する脚部を有する、ことを特徴とする請求項5に記載の鍍金装置。

【請求項7】 前記第1部材と前記第1部材との間隙を閉塞するように配置された第2部材、を有する、

ことを特徴とする請求項5又は6に記載の鍍金装置。

【請求項8】 前記第1部材は、少なくとも前記導電性基板の短手方向端縁 に近接する部分が導電性を有する、

ことを特徴とする請求項5乃至7のいずれかに記載の鍍金装置。

【請求項9】 前記第2部材は、前記導電性基板の短手方向端縁に近接する 部分が導電性を有する、

ことを特徴とする請求項7に記載の鍍金装置。

【請求項10】 前記膜析出抑制手段が前記導電性基板の短手方向の端縁の外側に延在していることを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載の鍍金装置。

【請求項11】 少なくとも金属イオンが含有された鍍金浴を保持する鍍金槽と、長尺状の導電性基板を搬送して該鍍金浴に浸漬させる搬送装置と、前記導電性基板の一面側に対向するように前記鍍金浴中に配置された対向電極と、前記導電性基板と前記対向電極との間に電圧を印加して前記導電性基板の一面側に鍍金を施す電圧印加手段と、を備えた鍍金装置において、

前記導電性基板の他面側に少なくとも一部が接触するように前記鍍金槽に固定 配置されると共に、少なくとも前記導電性基板の他面側に接触する部分が導電性 を有する部材、を有する、

ことを特徴とする鍍金装置。

【請求項12】 前記部材が前記導電性基板との接触を維持するための磁石を有することを特徴とする請求項11に記載の鍍金装置。

【請求項13】 前記部材が、前記導電性基板の長手方向に複数の第1部材 と複数の第2部材とを有することを特徴とする請求項11又は12に記載の鍍金 装置。

【請求項14】 前記第1部材が互いに間隙を介して複数配置され、該複数の第1部材が支持部材によって固定されており、前記第2部材が2つの互いに隣接する第1部材の上面にわたって配置されていることを特徴とする請求項13に記載の鍍金装置。

【請求項15】 前記第1部材の前記導電性基板側の表面がほぼ平面であり、前記第2部材が前記間隙を埋める凸部を有しており、該凸部の前記導電性基板側の表面と前記第1部材の前記導電性基板側の表面とがほぼ同一平面上に配置されることを特徴とする請求項14に記載の鍍金装置。

【請求項16】 長尺状の導電性基板を鍍金槽に保持された鍍金浴を通過させながら搬送し、該鍍金浴中で該導電性基板の一面側に電気鍍金を施す鍍金方法において、

該導電性基板とほぼ同電位となるようにした膜析出抑制手段を、該導電性基板の他面側における短手方向端縁に近接するように前記鍍金槽に固定配置することにより、前記導電性基板の他面側への膜析出を抑制する、

ことを特徴とする鍍金方法。

【請求項17】 前記膜析出抑制手段を前記導電性基板に接触させながら搬送することにより、それらをほぼ同電位にする、

ことを特徴とする請求項16に記載の鍍金方法。

【請求項18】 前記膜析出抑制手段を磁力により前記導電性基板に接触させながら前記導電性基板を搬送する、

ことを特徴とする請求項17に記載の鍍金方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、長尺状の導電性基板に鍍金を施す鍍金装置及び鍍金方法に関する。

 $[0\ 0\ 0\ 2\]$

【従来の技術】

長尺状の導電性基板に連続的に鍍金を施すための鍍金装置や鍍金方法は種々の

技術分野で使用されている。例えば、太陽電池等の光起電力素子は、支持体と反射層と透明層(例えば、酸化亜鉛層)と半導体層と透明導電層とが積層されて構成されているが、その製造に際しては長尺状基板用の鍍金装置や鍍金方法が使用されている。

[0003]

以下、光起電力素子の構成、及びその製造方法等について説明する。

[0004]

半導体層としては、水素化非晶質シリコン、水素化非晶質シリコンゲルマニウム、水素化非晶質シリコンカーバイド、微結晶シリコンまたは多結晶シリコンなどが用いられている。

[0005]

反射層は、長波長光の吸収効率向上という役割を果たすものであり、半導体材料のバンド端に近くその吸収の小さくなる波長、すなわち800nmから1200nmで有効な反射特性を示すのが望ましい。この条件を十分に満たすのは、金、銀、銅、アルミニウムといった材料からなる金属層である。

[0006]

また、透明層(例えば、酸化亜鉛層)は、反射層と半導体層との間に配置されて光閉じ込めを行うものであって、反射層を有効に利用して短絡電流密度Jscを改善するものである。さらに、シャントパスによる特性低下を防止するため、この反射層と半導体層の間に導電性を示す透光性の材料による層、すなわち透明導電層を設けることが行われている。極めて一般的には、これらの層は真空蒸着やスパッタといった方法で堆積され、短絡電流密度Jscにして1mA/cm²以上の改善を示している。

[0007]

例えば、「29p-MF-22ステンレス基板上のa-SiGe太陽電池における光閉じ込め効果」(1990年秋季)第51回応用物理学会学術講演会講演予稿集p747、あるいは"P-IA-15a-SiC/a-Si/a-SiGe Multi-Bandgap Stacked Solar Cells With Bandgap Profiling", Sannomiya et

al., Technical Digest of the International PVSEC-5, Kyoto, Japan, p381, 1990では、銀原子から構成される反射層の反射率とテクスチャー構造についての検討がなされている。これらの例においては、反射層に基板温度を変えた銀の2層堆積を用いることで有効な凹凸を形成し、その上に設けた酸化亜鉛層とのコンビネーションによって、光閉じ込め効果による短絡電流の増大を達成したとしている。

[0008]

これらの光閉じ込め層として用いられる透明層は、抵抗加熱や電子ビームによる真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD法などによって堆積されているが、真空装置が高価であることや、ターゲット材料などの作成コストが高いことや、材料の利用効率が高くないこと等が、これらの技術を用いる光起電力素子の製造コストを極めて高いものとして、太陽電池を産業的に応用しようとする上で大きな障害となっている。

[0009]

このような課題を解決するための一つの方法として液層堆積法による酸化亜鉛作成技術(「水溶液電解による Zn O膜の作成」(1995年秋季)第65回応用物理学会学術講演予稿集p410)が報告されている。

[0010]

また、特開平10-195693号公報には、電解析出(電気鍍金と同義。以下、電析と略す場合がある)による酸化亜鉛層の形成方法が提案されている。該公報には、硝酸イオン、亜鉛イオン、及び炭水化物を含有してなる水溶液に導電性基体や電極を浸漬し、それらの間に電圧を印加することに基づき、導電性基体に酸化亜鉛層を形成する方法が開示されている。

$[0\ 0\ 1\ 1]$

さらに特開平10-140373号公報には、電析による酸化亜鉛層の形成方法であって、均一かつ基板密着性に優れた酸化亜鉛層を製造する方法が提案されている。具体的には、基体上にスパッタ法により第1の酸化亜鉛層を形成する工程と、少なくとも硝酸イオン、亜鉛イオン、及び炭水化物を含有してなる水溶液

に前記基体を浸漬し、該溶液中に浸漬された電極との間に通電することにより、 第2の酸化亜鉛層を前記第1の酸化亜鉛層上に形成する工程とを有する酸化亜鉛 層の製造方法が開示されている。

$[0\ 0\ 1\ 2]$

これらの方法によれば、高価な真空装置やターゲットが不要であるため、酸化 亜鉛の製造コストを飛躍的に低減することができる。また大面積基板上にも堆積 することができるため、太陽電池のような大面積光起電力素子には有望である。

[0013]

【発明が解決しようとする課題】

しかし、この電気化学的に酸化亜鉛を析出する方法にはさらに解決すべき課題 ・ が存在する。

$[0\ 0\ 1\ 4]$

即ち、電析法により酸化亜鉛層を形成する際、基板として導電性のものを使用すると基板の成膜面(=表面)だけでなく、非成膜面(=裏面)にもある程度酸化亜鉛層が堆積されてしまう。基板の裏面に堆積される酸化亜鉛層(以後、「裏面膜」と記す)は、堆積される条件(主に電界のかかりかた等により)の違いにより基板の表面に堆積される酸化亜鉛層と異質の膜となる場合がある。具体的には、表面凹凸形状や機械的強度が異なる低密度でもろい膜となる場合がある。このような裏面膜がある程度以上存在すると、例えば光起電力素子(太陽電池)等の半導体素子を形成する際に以下のような問題が起こる。

[0015]

(1)電解析出により酸化亜鉛層を形成した基板を光起電力素子の製造工程に供給した際、真空装置内での脱ガスによる光電変換特性低下を招くおそれがある。特に裏面膜は密度が小さく表面積が大きくなり易いため酸素、窒素、水、その他の吸着ガスを真空装置内へ持ち込む危険性が高くなる。

$[0\ 0\ 1\ 6]$

(2) 真空装置内で基板を搬送する際に、裏面膜が剥がれ落ちダストとなって真空装置内を汚染し、半導体膜中などに混入して特性を低下させる場合がある。

[0017]

(3) ロール・ツー・ロール形式を用いた場合、巻取り工程において裏面膜も同時に巻き取られることになり、巻取り時に剥がれ落ち異物として基板間に混入する可能性がある。この場合、表面に堆積した酸化亜鉛層に異物が接触し、損傷を与える危険性がある。

[0018]

(4) 裏面膜の存在による摩擦係数のばらつきから巻きずれや、搬送不具合が発生する可能性がある。

[0019]

(5)酸化亜鉛層形成後に、後加工として裏面での半田溶接や接着被覆等を行う場合、基板裏面の膜付着が、溶接不良や密着性低下等の作業性悪化の原因となりうる。

[0020]

他の技術分野においても、長尺状の導電性基板の一面(表面)のみに鍍金を施したい場合、裏面の膜付着の存在により、後加工に悪影響を与える、美観を損ねる、等の種々の問題が発生する。そこで、裏面の膜付着を極力防止する、もしくは、付着してしまった裏面膜を除去する、といった方法が要求される。

[0021]

そこで、裏面膜を除去する一つの方法として、特開平11-286799号公報には、裏面膜付着防止電極を用いて裏面に堆積した酸化亜鉛層を電気分解によってエッチングする方法が開示されている。この方法によって裏面膜を大幅に減少させることが可能である。しかしながら、表面に堆積した酸化亜鉛層に悪影響を与えることなく裏面に堆積した酸化亜鉛層のみを除去するのは困難である。加えて、基板と酸化亜鉛との間に銀などの酸化性液体と反応性のある金属膜を用いた場合、エッチングするための電界によってこのような金属膜にまで電気化学的な反応が及び、金属膜に変色や溶解などの不具合が発生する可能性がある。

[0022]

また、特開平10-60686号公報には、金属ストリップの片面に連続めっきする際に、ストリップのエッジ部とアノードとの間に遮蔽部材として機能する 絶縁体を配設することにより、非めっき面のめっき付着を防止する技術が記載さ

れている。同様の遮蔽技術は、特開2002-155395号公報にも記載され ている。しかしながら、これらの技術では、めっき面に均質なめっきを施すと同 時に非めっき面へのめっき付着を効果的に防止するための装置の最適設計が極め て困難であるという問題がある。さらに、かかる最適設計は、めっき条件によっ ても異なり得るため、めっき条件変更に柔軟に対応し得る装置の設計は不可能に 近いといえる。

[0023]

また、特開平10-259496号公報には、電析により酸化亜鉛層を形成す る際に基板の裏面に酸化亜鉛層を堆積させない技術が提案されている。具体的に は硝酸イオン及び亜鉛イオンを含有する水溶液中に浸漬された長尺基板の一方の 面を被覆しつつ該基板を搬送する回転ベルトを設けることによって基板の裏面に 不要な酸化亜鉛層を堆積させない技術が開示されている。

[0024]

この方法によれば裏面膜の堆積を効果的に抑制することが可能であるが、基板 の裏面を被覆する部材を搬送する構成が必須であるため、装置構成が複雑になる と同時に、コストアップにつながる。

$[0\ 0\ 2\ 5]$

本発明は、低コストで導電性基板への不必要な膜析出を抑制する鍍金装置及び 鍍金方法を提供することを目的とするものである。

$[0\ 0\ 2\ 6]$

【課題を解決するための手段】

本発明は上記事情を考慮してなされたものであり、少なくとも金属イオンが含 有された鍍金浴を保持する鍍金槽と、長尺状の導電性基板を搬送して該鍍金浴に 浸漬させる搬送装置と、前記導電性基板の一面側に対向するように前記鍍金浴中 に配置された対向電極と、前記導電性基板と前記対向電極との間に電圧を印加し て前記導電性基板の一面側に鍍金を施す電圧印加手段と、を備えた鍍金装置にお いて、

前記導電性基板の他面側における短手方向端縁に少なくとも一部が近接するよ うに前記鍍金槽に固定配置されると共に、少なくとも該短手方向端縁に近接する 部分が導電性を有する膜析出抑制手段、を有し、

該膜析出抑制手段における前記導電性を有する部分と前記導電性基板とがほぼ 同電位に保持されることに基づき、前記導電性基板の他面側への膜析出が抑制さ れる、ことを特徴とする。

[0027]

また、本発明は、少なくとも金属イオンが含有された鍍金浴を保持する鍍金槽と、長尺状の導電性基板を搬送して該鍍金浴に浸漬させる搬送装置と、前記導電性基板の一面側に対向するように前記鍍金浴中に配置された対向電極と、前記導電性基板と前記対向電極との間に電圧を印加して前記導電性基板の一面側に鍍金を施す電圧印加手段と、を備えた鍍金装置において、

前記導電性基板の他面側に少なくとも一部が接触するように前記鍍金槽に固定 配置されると共に、少なくとも前記導電性基板の他面側に接触する部分が導電性 を有する部材、を有する、ことを特徴とする。

$[0\ 0\ 2\ 8]$

さらに、本発明は、長尺状の導電性基板を鍍金槽に保持された鍍金浴を通過させながら搬送し、該鍍金浴中で該導電性基板の一面側に鍍金を施す電気鍍金方法において、

該導電性基板とほぼ同電位となるようにした膜析出抑制手段を、該導電性基板の他面側における短手方向端縁に近接するように前記鍍金槽に固定配置することにより、前記導電性基板の他面側への膜析出を抑制する、ことを特徴とする。

[0029]

なお、本発明において"鍍金槽に固定配置"という場合、直接鍍金槽に固定されている場合のみならず、鍍金層以外の部材や地面などに固定されることにより 鍍金槽との相対位置が変化しない場合も含む。

[0030]

【発明の実施の形態】

以下、図面を用いて本発明の実施態様例を説明する。

[0031]

本発明に係る鍍金装置は、図1に示すように、少なくとも金属イオンが含有さ

れた鍍金浴307と、該鍍金浴307を保持する鍍金槽306と、長尺状の導電性基板303を搬送して該鍍金浴307に浸漬させる搬送装置301,302,309と、前記導電性基板303の一面側(図1の場合は下面側)に対向するように前記鍍金浴中に配置された対向電極305と、前記導電性基板303の一面側に鍍金を施す電圧印加手段308と、前記導電性基板303と前記電圧印加手段308との電気的接続を行うための給電部材310と、を備えている。この長尺状の導電性基板303は、鍍金工程以降に短く切断される場合が多いが、この明細書においては、その切断前のものを"長尺基板"として切断後のものと区別することとする。搬送装置は、送り出しローラー301、巻取りローラー302、搬送ローラー309に分類される。また、本例では、給電部材310が搬送ローラーを兼ねているが、給電部材を搬送ローラーとは別に設けても良いし、給電部材310と電圧印加手段308はアースを介して接続されていても良い。

[0032]

ところで、本発明に係る鍍金装置は、符号304で示すように、長尺基板303の他面側(図1の場合は上面側)に配置された膜析出抑制手段を備えている。この膜析出抑制手段304は、図2(a)に詳示するように、前記長尺基板303の他面側(符号303a参照)における短手方向端縁(符号303b参照)に少なくとも一部が近接するように前記鍍金槽306に固定配置されており、しかも、少なくとも該短手方向端縁に近接する部分が導電性を有するように構成されている。そして、該膜析出抑制手段304における前記導電性を有する部分(以下、"導電部分"とする)と前記長尺基板303とがほぼ同電位に保持されることに基づき、前記長尺基板の他面側303aへの膜析出が抑制されるようになっている。

[0033]

なお、前記長尺基板の他面側303aへの膜析出を抑制するには、図2(a) に示すように、膜析出抑制手段304を(前記短手方向端縁303bに近接する部分にのみ配置するのではなくて)前記長尺基板の他面側303aの全面に沿うように配置する方が良い。その場合、前記短手方向端縁303bに近接する部分だ

けが導電性を有するようにしても、前記長尺基板の他面側303aに沿う部分の全体が導電性を有するようにしても良い。本発明の装置を簡単に製造するという観点からは、膜析出抑制手段304のうち前記長尺基板の他面側303bの全面に沿うように配置される部分(後述する304b,304d)全体を導電性部材(例えば、ステンレスなどの金属部材)とすることが好ましい。また、膜析出抑制手段を、前記長尺基板の他面側303aに沿うように水平に配置するのではなく、両方の端縁303b,303bから上方に延設されるような垂直に(壁状に)配置するようにしても良い。そのような垂直壁を導電部材で構成した場合には、長尺基板の他面側303aへの膜析出を抑制することができる。

[0034]

ところで、上述のように該膜析出抑制手段304における前記導電部分と前記長尺基板303とをほぼ同電位にするためには、該導電部分と接触するように前記搬送装置301,302,309が該長尺基板303を搬送すれば良い。この場合、前記膜析出抑制手段304に磁石(図2(a)(b)の符号304a参照)を配置し、前記長尺基板303が、前記磁石304aに引き寄せられて前記膜析出抑制手段304に接触されるようにすると良い。なお、図2(a)(b)では、磁石304aを上側に載置しているが、埋め込んでも、膜析出抑制手段自体を磁石製としても良い。また、該膜析出抑制手段304における前記導電部分と前記長尺基板303とが接触されていなくても、共に、電源に接続されていても、アースされていても良い。

[0035]

このように、前記導電部分と前記長尺基板303とをほぼ同電位にする意義は、前記導電部分に裏面膜付着を防止させるための電気的なシールドの役割を持たせる点にある。従って、完全に同電位ではなかったとしてもある程度の効果を得ることができる。そして、容易に「ほぼ同電位」を実現する手法として、前記導電部分と前記長尺基板303とを接触させるのが好ましい。加えて、前記膜析出抑制手段を前記導電性基板の短手方向の端縁の外側に延在させる(換言すれば、前記膜析出手段の基板短手方向の幅を基板短手方向の幅より大きくしてはみ出させる)構成とすれば、導電性基板の短手方向端縁への電解集中を防止し、該端縁

での異常な膜成長を防ぐという効果を得ることもできる。かかる延在幅としては 片側あたり5mm~50mm程度とすることが好ましい。

[0036]

また、前記膜析出抑制手段304が、前記導電部分を支持するための脚部30 4 c を有するようにすると良い。また、前記短手方向端縁303b (正確には、 前記長尺基板の他面側における短手方向端縁303b)に近接するように配置さ れる第1部材304bを有し、該第1部材304bが前記脚部304cにて支持 されるようにし、該第1部材304bは、前記長尺基板303の長手方向に沿う ように、かつ、互いに離間した状態に複数固定配置すると良い。この場合、前記 第1部材304bと前記第1部材304bとの間隙を閉塞するように第2部材3 04 dを配置すると良い。そして、第1部材304 bや第2部材304 dは、少 なくとも前記長尺基板の短手方向端縁303bに近接する部分が導電性を有する 、ようにすると良い。また、第2部材304dは長尺基板303に接するように 配置すると良い。膜析出抑制手段を長尺状部材にて形成するのではなくて、上述 のように複数の第1部材304bに分割した場合には、各第1部材304bの平 滑性を良好にして長尺基板303との接触を容易に実現できる。また、このよう に分割されているために第1部材304bの交換等も容易にでき、膜析出抑制手 段のメンテナンスも簡単となる。第1部材304bに脚部304cを嵌めんで固 定されるように設計しておけば、第1部材の取外しもさらに容易になる。さらに 、第2部材304 dが第1部部材304 bに嵌合するように構成してすることが 好ましい。このようにすることによって、第2部材304dを容易に取外すこと ができるので、対向電極305の交換等のメンテナンスを行う必要が生じた場合 でも、第1部材304bと第1部材304bとの間隙を利用して作業を行うこと ができるので、対向電極305等のメンテナンスも容易になる。本例の第1部材 304bとしては厚さ0.5~10mm、大きさB5乃至A2の導電性を有する 平板とすることが、ハンドリングの点から好ましい。また、第2部材304dと しては、厚さ0.5~10mm程度で長尺基板の短手方向に相当する方向の長さ が第1部材と同等で、長尺基板の長手方向の長さが第1部材304bと同等以下 であり導電性を有する平板上に、第1部材304b相互の間隙に相当する大きさ

及び厚さを有する導電性を有する平板を溶接するなどして固定することによって 凸部を形成したものが好ましい。第1部材304b、第2部材304dの大きさ は、長尺基板の短手方向幅との兼ね合いで決定することができる。なお、第1部 材304bの位置決めは脚部304cにて行えば良く、第2部材304dの位置 決めは第1部材304bにて行えば良い。また、脚部304cの代わりに、鍍金 槽306の側壁面や鍍金槽の外部に固定された支持部材を用いることも可能であ る。

[0037]

ところで、上述した膜析出抑制手段304は、前記長尺基板303の短手方向 の端縁の外側に延在するように配置すると良い。つまり、膜析出抑制手段304 の短手方向寸法(長尺基板303の搬送方向と直交する方向の寸法)が長尺基板 303の短手方向寸法よりも大きくなるようにしておくと良い。 本発明に係る 鍍金装置は、少なくとも金属イオンが含有された鍍金浴307を保持する鍍金槽 306と、長尺基板303を搬送して該鍍金浴307に浸漬させる搬送装置30 1. 302と、前記長尺基板303の一面側に対向するように前記鍍金浴中に配 置された対向電極305と、前記長尺基板303と前記対向電極305との間に 電圧を印加して前記長尺基板303の一面側に鍍金を施す電圧印加手段308と 、を備えており、前記長尺基板の他面側303aに少なくとも一部が接触するよ うに前記鍍金槽306に固定配置されると共に、少なくとも前記長尺基板303 の他面側303aに接触する部分が導電性を有する部材304、を有する。そし て、前記部材304が前記長尺基板303との接触を維持するための磁石304 aを有する。前記部材304が、前記長尺基板303の長手方向に複数の第1部 材303bと複数の第2部材303dとを有する。前記第1部材304bが互い に間隙を介して複数配置され、該複数の第1部材304bが支持部材(脚部)に よって固定されており、前記第2部材304dが2つの互いに隣接する第1部材 304bの上面にわたって配置されている。前記第1部材304bの前記長尺基 板側の表面がほぼ平面であり、前記第2部材304dが、図2(a)(b)に詳示す るように、前記間隙を埋める凸部を有しており、該凸部の前記長尺基板側の表面 と前記第1部材304bの前記長尺基板側の表面とがほぼ同一平面上に配置され

る。

[0038]

なお、本発明においては、給電手段310と長尺基板303とが電気的に導通されるように構成すると共に、対向電極305と給電手段310との間に電圧印加手段308を介装して電圧を印加するようにすると良い。

[0039]

一方、本発明に係る鍍金方法は、鍍金槽306に保持された鍍金浴307に長尺基板303を通過させるように搬送し、該鍍金浴中で該長尺基板303の一面側に電気鍍金を施すものであって、膜析出抑制手段304を鍍金槽306に固定配置して、前記長尺基板の他面側303aにおける短手方向端縁303bに近接するようにし、かつ、該膜析出抑制手段304を前記長尺基板303とほぼ同電位に保持することにより、前記長尺基板の他面側303aへの膜析出を抑制するようにしたものである。

[0040]

この場合、前記膜析出抑制手段304を前記長尺基板303に接触させることにより、それらをほぼ同電位にすると良い。また、前記膜析出抑制手段304は、磁力により前記長尺基板303に接触させると良い。さらに、前述したような特徴を有する装置を用いることができる。

$[0\ 0\ 4\ 1]$

本実施の形態によれば、長尺基板303の他面側への膜析出を抑制できる。したがって、鍍金工程後に長尺基板303を真空装置内に入れなければならないような場合であっても、脱ガスに伴う種々の問題を低減できる。また、真空装置内において膜が剥がれ落ちる問題も低減できる。さらに、剥がれ落ちた膜が異物として混入したりすることも抑制できる。また、ロール・ツー・ロール形式の搬送方法を用いる場合においても、膜析出が原因となって摩擦係数のばらつきから巻きずれや、搬送不具合が発生するおそれも低減できる。さらに、鍍金後の基板に半田溶接や接着被覆作業を行う場合であっても、接合強度を十分に確保できる。また、裏面の外観不良を防止することもできる。

[0042]

(酸化亜鉛層の鍍金装置、及び鍍金方法)

上述した鍍金装置及び鍍金方法の一例として、酸化亜鉛層を鍍金する装置及び 方法について説明する。

[0043]

図中の符号306は酸化亜鉛層鍍金槽を示すが、この酸化亜鉛層鍍金槽は2槽配置している。そして、符号311はシャワー槽を示し、符号312はリンス槽を示し、符号313は乾燥用のエアーナイフを示し、符号314は乾燥用ヒーターを示す。搬送装置は、送り出しローラー301、巻取りローラー302、搬送ローラー309及び不図示のローラー駆動手段にて構成し、送り出しローラー301から送り出された長尺基板303が鍍金浴307に浸漬された後、巻取りローラー302に巻き取られるようにすれば良い。

[0044]

ところで、該装置にて酸化亜鉛層 1 0 3 を形成するに当たり、長尺基板 3 0 3 の表面にはスパッタ法等によって予め酸化亜鉛層を形成しておくと良い(特開平 1 0-1 4 0 3 7 3 号公報参照)。このようにすることにより、電析される酸化亜鉛層と長尺基板との密着性を高めることができ、基板材料の溶出を防止することができる。

[0045]

層として好適なテクスチャー構造の酸化亜鉛層を効率よく形成できる。

[0046]

また、この鍍金浴307には、SP2混成軌道を存する隣接する炭素のそれぞれにカルボキシル基が結合した化合物を $0.5\mu mol/1\sim500\mu mol/1$ l含有させることが好ましい。このようにすることで、酸化亜鉛層表面の凹凸を大きくすることができる。かかる化合物の具体例としては、フタル酸、マレイン酸、フタル酸水素カリウム等のフタル酸誘導体が挙げられる(特開2002-167695 号公報参照)。

[0047]

酸化亜鉛層鍍金浴307の電導度としては、例えば10mS/cm以上100mS/cm以下が挙げられるが、反応性を考慮すると50mS/cm以上であることがより好ましい。また電導度が高くなると鍍金浴の反応性が高くなるため端部での裏面回り込みを制御することが難しくなる。更に、前述のように表面の堆積膜上にミクロンオーダーを超えるような針状や球状もしくは樹枝状の形状をした異常成長が発生しやすくなる。そのため電導度の上限は100mS/cm以下が望ましい。

[0048]

また、対向電極305には亜鉛板を用い、電圧印加手段308には定電流電源を用いると良い。

[0049]

ここで、長尺基板303と対向電極305との間の電流密度(絶対値)としては、0.1 mA/c m 2 以上100 mA/c m 2 が挙げられるが、電導度と同様に反応性や表面に形成する膜の形状を考慮すると1 mA/c m 2 以上30 mA/c m 2 以下であることがより好ましく、3 mA/c m 2 以上15 mA/c m 2 以下であることがさらに好ましい。なお、対向電極305を(長尺物で1枚とするより)図示のように複数に分割した方が、ハンドリングやメンテナンス等の観点からは好ましい。

[0050]

ところで、この酸化亜鉛層鍍金槽306にヒータや温度計(不図示)を配置し

て鍍金浴の温度を50℃以上100℃以下に保持し、異常成長の少ない均一な酸化亜鉛層を効率よく形成できるようにすると良い。また、循環ポンプ(不図示)や磁気攪拌子等を用いて鍍金浴を循環するようにしても良い。

[0051]

以上説明したような鍍金装置や鍍金方法を用いて図3に示すような光起電力素子を作製すると良い。以下、この光起電力素子について説明する。

[0052]

ここで、図3は、本発明に係る製造装置にて製造できる光起電力素子の一例を示す断面模式図である。図中101は支持体、102は金属層(反射層)、103は酸化亜鉛層、104は半導体層、105は透明導電層、106は集電電極である。このような光起電力素子を製造するには、支持体101を長尺状とし、その表面に金属層102を形成し、次に、酸化亜鉛層103を図1に示す鍍金装置によって形成し、その後切断するが、切断前の長尺状の支持体101と金属層102の一体物が上述した長尺基板303に相当することとなる。なお、図3に示す側から光が入射される光起電力素子では、図示のように、支持体101、金属層102、酸化亜鉛層103、半導体層104、透明導電層105、集電電極106の順に積層すれば良いが、支持体下側から光が入射される光起電力素子では、支持体以外の積層順を逆にして、支持体101、集電電極106、透明導電層105、半導体層104、酸化亜鉛層103、金属層102の順で積層させれば良い。

[0053]

次に、上記光起電力素子の構成要素及びその製造方法について説明する。

[0054]

(支持体)

支持体101としては、ステンレスなどからなる金属基板、樹脂基板、ガラス 基板、セラミック基板等が用いられる。その表面には微細な凹凸を有してもよい 。なお、光の入射方向を図3に矢印で示す方向ではなくて反対方向とする場合、 支持体101には透明基板を用いる必要がある。

[0055]

(金属層)

金属層102には、電極としての役割と、支持体101にまで到達した光を反射して半導体層104で再利用させる反射層としての役割がある。この金属層102は、金、銀、銅、アルミニウムもしくはそれぞれの化合物などで形成すると良く、その成膜方法には、蒸着、スパッタ、電解析出法、印刷法等の方法を用いると良い。

[0056]

また、金属層102の表面に凹凸を設けることにより、反射光の半導体層10 4内での光路長を延ばし、短絡電流を増大させることができる。

[0057]

尚、支持体101が導電性を有する場合には金属層102は形成しなくてもよい。その場合、切断前の長尺状の支持体101が上述した長尺基板303に相当する。もっとも、表面凹凸の形状を制御するという観点からは、支持体が導電性を有する場合であっても、金属層102を設けたほうが良い。

[0058]

(酸化亜鉛層)

酸化亜鉛層(透明導電層)103には、入射光及び反射光の乱反射を増大させ、半導体層104内での光路長をのばす役割がある。かかる効果を発現させるためには、六方晶系多結晶の酸化亜鉛層が好ましい。また、酸化亜鉛層103は、金属層102の原子やイオンが半導体層104へ拡散あるいはマイグレーションを起こし、光起電力素子がシャントすることを防止する役割を有する。さらに、酸化亜鉛層103に適度な抵抗を持たせることにより、半導体層104のピンホール等の欠陥によるショートを防止することができる。酸化亜鉛層103は金属層102と同様その表面に凹凸を有していることが望ましい。

[0059]

(半導体層)

半導体層104の材料としては、アモルファスあるいは微結晶のSi、C、Ge、またはこれらの合金が好適に用いられる。半導体層104には同時に、水素及び/またはハロゲン原子が含有されることが望ましい。その望ましい含有率は

 $0.1 \sim 40$ a t o m%である。半導体104 は更に酸素、窒素などの不純物を含有してよい。これらの不純物量は 5×10^{19} m o 1/c m 3 以下が望ましい。さらに半導体層104 を p 型半導体とするには I I I 族元素、 n 型半導体とするには V 族元素を含有させることが望ましい。

[0060]

半導体層104がpin接合を複数有するスタックセルの場合、光入射側に近いpin接合のi型半導体層はバンドギャップが広く、遠いpin接合になるに従いバンドギャップが狭くなるのが望ましい。また、i型層の内部ではその膜厚の中央よりもp型層よりにバンドギャップの極小値があるのが望ましい。好適な例として、光入射側から順に、アモルファスi型層を有するpin接合と微結晶i型層を有するpin接合とを積層したダブルセルや、光入射側から順に、アモルファスi型層を有するpin接合、微結晶i型層を有するpin接合、微結晶i型層を有するpin接合を積層したトリプルセルが挙げられる。

[0061]

光入射側のドープ層(p型層、n型層)は光吸収の少ない結晶性の半導体か、 またはバンドキャップの広い半導体が適している。

[0062]

半導体層104を形成する方法としては、マイクロ波(MW)プラズマCVD 法、VHFプラズマCVD法またはRFプラズマCVD法が適している。

[0063]

(透明導電層)

透明導電層 105 はその膜厚を適当に設定することにより反射防止膜の役割を兼ねることができる。この透明導電層 105 は ITO(インジウム錫酸化物)、ZnO、 In_2O_3 等の材料を、蒸着、CVD、スプレー、スピンオン、浸漬などの方法を用いて成膜することにより形成される。これらの化合物に導電率を変化させる物質を含有させてもよい。

[0064]

(集電電板)

集電電極106は集電効率を向上させるために設けられる。その形成方法とし

て、マスクを用いたスパッタによる金属の集電パターンの形成方法や、半田ペーストや銀ペースト等の導電性ペーストを印刷する方法、金属線を導電性ペーストで固着する方法などがある。

[0065]

なお、必要に応じて光起電力素子の両面に保護層を形成することがある。同時 に鋼板等の補強材を併用してもよい。

[0066]

【実施例】

以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限 定されるものではない。

[0067]

(実施例1)

本実施例では、図3に示す構造の光起電力素子を作製した。すなわち、支持体 101の表面に、金属層102や酸化亜鉛層103や半導体層104や透明導電 層105や集電電極106を順に形成した。

[0068]

上述のような光起電力素子を作製するに当たっては、厚さ0.15mm、幅355mm、長さ500mのステンレス430-2D板(上述した長尺基板に相当)303を用意し、その表面にはスパッタ法によって800nm厚の銀層(上述の金属層102に相当)を形成し、さらにその表面にはスパッタ法によって200nm厚の酸化亜鉛層を形成した。

[0069]

その後、図1に示す鍍金装置を用い、既に形成してある酸化亜鉛層の表面に新たな酸化亜鉛層(図3に符号103で示す酸化亜鉛層の大部分)を2.6 μ mの厚さで析出させた。

[0070]

本実施例にて用いた鍍金装置は、2つの酸化亜鉛層鍍金槽306,306を配置して構成し、その下流側(正確には、長尺基板の搬送方向下流側)にはシャワー槽311、2つのリンス槽312、エアーナイフ313、ヒーター314を配

置した。そして、それらの槽306,311,312の上流及び下流側には送り出しローラー301及び巻取りローラー302をそれぞれ配置するとともに複数の搬送ローラー309を配置し、ロール・ツー・ロール方式によって長尺基板303を搬送するようにした。

[0071]

一方、鍍金浴307は、硝酸亜鉛0.2 m o 1/1、デキストリン0.1 g/ 1、フタル酸水素カリウム10 m g/1の水溶液とし、浴温は80℃とした。

[0072]

また、各槽306には23枚の対向電極305をそれぞれ配置したが、1枚の対向電極305には、幅(長尺基板搬送方向と直交する方向の寸法)が400mmで、長さ(長尺基板搬送方向の寸法)が150mmの4-N(99.99%)の亜鉛板を用いた。

[0073]

さらに、給電部材 3 1 0 と対向電極 3 0 5 の間には定電流電源 3 0 8 を介装して対向電極側が正極性となるように電圧を印加し、6. 7 m A / c m 2 / の密度(1 枚の対向電極当りでは、6. 7 m A / c m 2 × 4 0 c m × 1 5 c m = 4 A)の電流を流した。

[0074]

一方、膜析出抑制手段304は、図2に示すように、磁石304aを2つ有する複数の平板状部材(第1部材)304bと、各平板状部材304bの隅部から垂下された脚部304cと、平板状部材304bの間隙に配置された閉塞部材(第2部材)304dと、によって構成し、平板状部材304b及び閉塞部材304dが長尺基板303の上面に接触するようにした。第1部材304bとしては厚さ1mm、幅375mm、長さ50mmのステンレス製平板を用いた。また、第2部材304dとしては、厚さ1mm、幅375mm、長さ250mmのステンレス製平板を溶接して凸部を形成したものを用いた。そして、各槽306あたり第1部材304bを26枚、第2部材304dを25枚配置し、前記凸部が隣りあう第1部材の間隙を埋めるようにするとともに、第1部材及び第2部材が長尺基板基板

幅方向端縁の外側に10mmずつはみ出すようにした。

[0075]

このような装置を用いて鍍金処理を施したところ、長尺基板下面側には酸化亜鉛層がほぼ均一な厚さに形成されたものの、長尺基板上面側には酸化亜鉛はほとんど析出していなかった。なお、不可避的に発生する長尺基板の搬送ムラによって、基板短手方向端縁303bの一部にごく少量の裏面膜付着が観察された。これにより、真空装置内における脱ガスや膜剥がれの問題を回避でき、摩擦係数のばらつきに伴う搬送不具合という問題も回避でき、後工程で半田溶接等を行う場合であっても、接合強度を十分に確保できた。

[0076]

その後、酸化亜鉛層103の表面にはpin接合を3つ積層した構造(光入射側から順に、アモルファスi型層を有するpin接合、微結晶i型層を有するpin接合、微結晶i型層を有するpin接合を積層した構造)の半導体層104をロール対応のCVD装置にて形成し、さらにロール対応スパッタ装置によりITOを透明導電層105として堆積せしめた。しかるのち、銀ペーストで集電電極106を作成し、光起電力素子を得た。

[0077]

(実施例2)

本実施例では、第2部材304dとして、厚さ1mm、幅375mm、長さ250mmのステンレス製平板を用い、隣合う第1部材に跨るように配置した。即ち、第1部材相互の間隙において長尺基板と第2部材との間に厚さ1mm程度の隙間が生じるようにした。その他の構成や製造方法は実施例1と同様とした。

[0078]

本実施例によれば、長尺基板303の上面側の短手方向端縁303bに多少の酸化亜鉛が析出したものの、膜析出抑制手段304を用いない場合(この場合、裏面全体にわたって低密度で脆い膜が大量に付着する)に比べて、その析出量は飛躍的に低減されていた。その結果、上記実施例1とほぼ同様の効果が得られた

[0079]

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、導電性基板の他面側への膜析出を抑制できる。したがって、鍍金工程後に該導電性基板を真空装置内に入れなければならないような場合であっても、脱ガスに伴う種々の問題を低減できる。また、真空装置内において膜が剥がれ落ちる問題も低減できる。さらに、剥がれ落ちた膜が異物として混入したりすることも抑制できる。また、外観不良も低減できる。また、ロール・ツー・ロール形式の搬送方法を用いる場合においても、膜析出が原因となって摩擦係数のばらつきから巻きずれや、搬送不具合が発生するおそれも低減できる。さらに、鍍金後の基板に半田溶接や接着被覆作業を行う場合であっても、接合強度を十分に確保できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に係る鍍金装置を示す模式図である。

【図2】

(a) は膜析出抑制手段の外観を示す斜視図であり、(b) はその側面図である。

【図3】

本発明に係る製造装置にて製造できる光起電力素子の一例を示す断面模式図である。

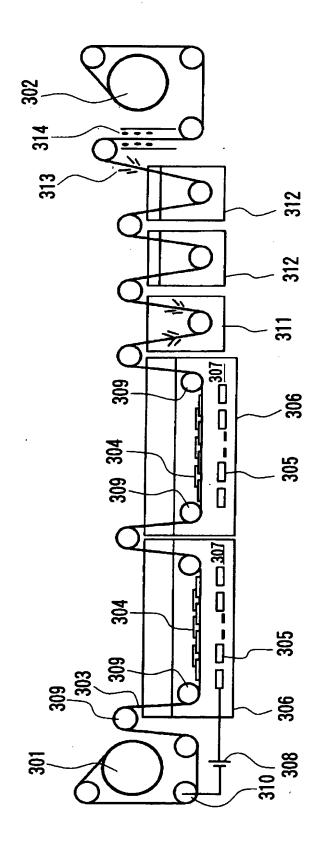
【符号の説明】

- 101 支持体
- 102 金属層
- 103 酸化亜鉛層
- 104 半導体層
 - 105 透明導電層
 - 106 集電電極
- 301 送り出しローラー (搬送装置)
- 302 巻取りローラー (搬送装置)
- 303 長尺基板(導電性基板)
- 304 膜析出抑制手段

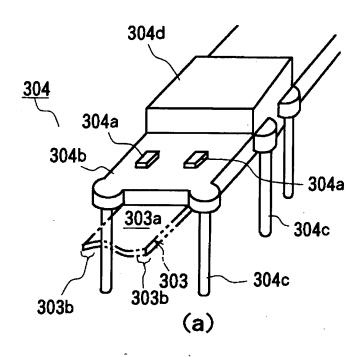
- 304b 平板状部材 (第1部材)
- 3 0 4 d 閉塞部材 (第 2 部材)
- 305 亜鉛板(対向電極)
- 306 酸化亜鉛層鍍金槽
- 307 酸化亜鉛層鍍金浴
- 308 定電流電源(電圧印加手段)
- 309 搬送ローラー (搬送装置)
- 3 1 0 給電部材

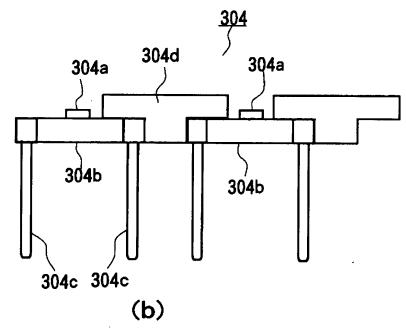
【書類名】 図面

【図1】

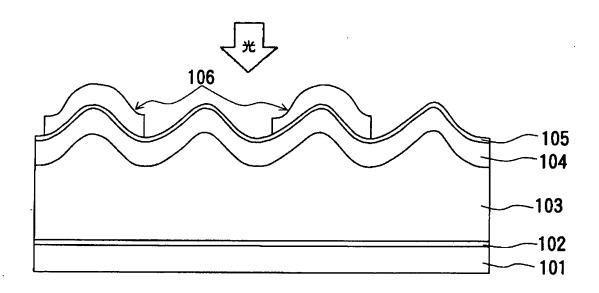


【図2】





【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 基板表面に電気鍍金を施す場合、鍍金層の基板裏面への付着を低減する。

【解決手段】 少なくとも金属イオンを含有してなる鍍金浴307に長尺基板303を連続供給する。この長尺基板303の下面には、対向電極305を対向配置して鍍金層を形成するが、長尺基板303の上面には膜析出抑制用の導電部材304を対向配置し、該導電部材304と長尺基板303の電位をほぼ等しくしている。これにより、長尺基板303の上面への鍍金層の付着を低減することができる。

【選択図】 図1

特願2002-195172

出願人履歴情報

識別番号

[0000001007]

1. 変更年月日

[変更理由]

1990年 8月30日

住 所 新規登録

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名 キヤノン株式会社